

5/5/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008633322 **Image available**

WPI Acc No: 1991-137352/ 199119

XRAM Acc No: C91-059405

XRPX Acc No: N91-105382

Oxide superlattice material having high critical temp. - formed from oxide of laminar perovskite structure having two-dimensional transition metal oxygen planes

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3075300	A	19910329	JP 89206802	A	19890811	199119 B
JP 2804102	B2	19980924	JP 89206802	A	19890811	199843

Priority Applications (No Type Date): JP 89206802 A 19890811

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 3075300	A	7			
------------	---	---	--	--	--

JP 2804102	B2	5	C30B-029/68	Previous Publ. patent JP 3075300
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 3075300 A

An oxide of laminar perovskite structure formed from at least one transition metal M and oxygen having 1 alkaline-earth metal, alkali metal or trivalent ions, is formed into an oxide superlattice material by laminar film formation controlled in mono-atomic layer units.

The oxide superlattices are pref. La-(Ba,Sr,Ca)-Cu-O, (Bi,Tl)-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O, Bi-Mu-O, La-Ca-Mn-O and Ln-Ba-Cu-O (Ln is Y or a rare earth). The alternate lamination of oxide superconductor and an antiferromagnetic substance improves the critical temp. With more Cu-O planes, a higher critical temp. is obtd..

ADVANTAGE - Superconductors of high critical temp. with increased stability in applications at the liquefied Nr temp. may be obtd..

Dwg. 9/11

Title Terms: OXIDE; SUPERLATTICE; MATERIAL; HIGH; CRITICAL; TEMPERATURE; FORMING; OXIDE; LAMINA; PEROVSKITE; STRUCTURE; TWO-DIMENSIONAL; TRANSITION; METAL; OXYGEN; PLANE

Derwent Class: L03; U14; X12

International Patent Class (Main): C30B-029/68

International Patent Class (Additional): C01B-013/14; C01G-001/00; C01G-003/00; C23C-014/48; C30B-023/02; C30B-029/22; H01B-012/00; H01B-013/00; H01L-039/02; H01L-039/22; H01L-039/24

File Segment: CPI; EPI

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-075300

(43) Date of publication of application : 29.03.1991

(51) Int.CI.

C30B 29/68
C01B 13/14
C01G 3/00
C23C 14/48
C30B 23/08
C30B 29/22
H01B 13/00
H01L 39/24
// H01B 12/06

(21) Application number : 01-206802

(71) Applicant : HITACHI LTD

(22) Date of filing : 11.08.1989

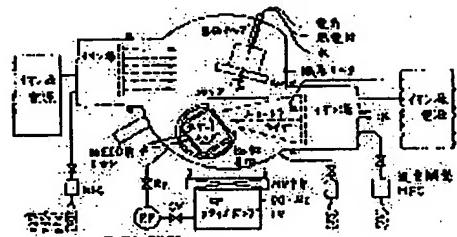
(72) Inventor : KASAI MASAHIRO
ONO TOSHIYUKI
KOZONO YUZO

(54) OXIDE SUPERLATTICE MATERIAL, ITS PRODUCTION AND APPARATUS THEREFOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the critical temperature of a superconductor by laminating an oxide superconductor with an oxide antiferromagnetic material.

CONSTITUTION: A target composed of the elements constituting an oxide superlattice material such as Ln-Ba-Cu-O material (Ln is Y or rare-earth element) or La-(Ba,Sr,Ca)-Cu-O material or their compound is placed in a vacuum chamber and the chamber is evacuated with an evacuation means. Ion beam generated from an ion source is applied to the target and the sputtered material is deposited on a substrate. Synchronous to the above operation, a low-energy oxygen ion is supplied from an ion source different from the above source and laminated on the order of an atomic layer to form an oxide superlattice material having a laminar perovskite structure consisting of two-dimensional M-O faces 1 composed of at least one kind of transition metal M and oxygen O and A sites 2 composed of at least one kind of alkaline-earth metal ion, alkali metal ion or a trivalent ion.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-75300

⑬ Int.Cl.⁵

C 30 B 29/68
C 01 B 13/14
C 01 G 3/00

識別記号

ZAA
ZAA Z
ZAA

庁内整理番号

7158-4G
6939-4G
7158-4G※

⑭ 公開 平成3年(1991)3月29日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全7頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超格子材料と作製法及び作製装置

⑯ 特 願 平1-206802

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

⑱ 発明者 葛西 昌弘 桃城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発明者 大野 俊之 桃城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発明者 小園 裕三 桃城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

酸化物超格子材料と作製法及び作製装置

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種類以上の遷移金属Mと酸素Oによって構成される二次元的なM-Oの面をもち、かつ、少なくとも一種類以上のアルカリ土類イオン、または、アルカリ金属イオン、または三価のイオンをAサイトとして層状ペロブスカイト構造をとる酸化物であつて、原子層単位で制御された積層成長法を用いることにより作製されることを特徴とする酸化物超格子材料。

2. 請求項1において、前記酸化物超格子材料は少なくとも二種類以上の酸化物超伝導体と酸化物反強磁性体が、特定の格子単位での積層周期を持つてエピタキシャルに成長していることを特徴とする酸化物超格子材料。

3. 請求項2において、前記酸化物超格子材料を作製する際の基板材料との格子定数のミス・マッチは10%以下であり、積層して成長させる

二種以上の酸化物超伝導体、または、酸化物反強磁性体の格子定数のミス・マッチは10%以下であることを特徴とする酸化物超格子材料。

4. 請求項2または3において、酸化物超伝導体と酸化物反強磁性体を単位格子ずつ交互に、積層することを特徴とする酸化物超格子材料。

5. 請求項4において、酸化物超伝導体はLn-Ba-Cu-O系 (Ln: Y, 希土類), La-(Ba, Sr, Ca)-Cu-O系, (Bi, Tl)-(Sr, Ba)-Ca-Cu-O系であり、反強磁性体はBi-Mn-O系, La-Ca-Mn-O系であることを特徴とする酸化物超格子材料。

6. 請求項1において、前記M-O二次元面が層状に積層された結晶構造をもつ酸化物AMO₃ (A=Ca, Sr, Ba)と三価元素Bを特定の周期で積層して結晶成長させて作製することを特徴とする酸化物超格子材料。

7. 請求項6において、M=Cu, B=Ln (希土類), Bi, Tl, Pb, In, Sn, Yで

特開平3-75300(2)

あつて、前記酸化物は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_z$ ($x = 0.05 \sim 0.20$) であることを特徴とする酸化物超格子材料。

8. 請求項1において、前記M-O二次元面が層状に積層された結晶構造をもつ酸化物AMO_x ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) と一価元素Cを特定の周期で積層して結晶成長させて作製することを特徴とする酸化物超格子材料。

9. 請求項8において、M=Cu, C=Na, Kであつて、前記酸化物は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_z$ ($x = 0.05 \sim 0.20$) であることを特徴とする酸化物超格子材料。

10. 請求項1において、(Bi, Tl)-(Sr, Ba)-Ca-Cu-O系酸化物超伝導材料のCu-O面の数nが4以上でありかつ臨界温度が100Kをこえることを特徴とする酸化物超格子材料。

11. 請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9または10において、酸化物超格子材料を作製する作製方法であつて、前記酸化物超格子材料

を構成する各元素もしくはその化合物からなるターゲットに、得ようとする積層周期に対応した順序でイオンビームを打ち込んでスパッタして基板上へ堆積させ、同期に基板に対して前記イオン源とは別のイオン源から低エネルギーの酸素イオンを供給することで酸化物超格子材料を作製することを特徴とする作製法。

12. 請求項11において、積層周期を原子層単位でモニタして制御し、前記酸素イオンのエネルギーは100eV以下であることを特徴とする作製法。

13. 請求項1ないし10において、酸化物超格子を作製する作製法であつて、得ようとする積層周期に対応した順序で構成元素を低エネルギーイオンビームとして基板に供給して、所定の構造を得ることを特徴とする作製法。

14. 請求項12または13において、作製法を実施するための装置であつて、真空容器と真空排気手段とをもち、ターゲットとターゲットにイオンビームを打ち込むイオン源、及び、ターゲ

ットからスパッタされた原子を堆積する基板とその支持台を具備するイオンビームスパッタ装置であつて、前記ターゲットは、前記酸化物超格子材料を構成する各元素、または、その化合物からなり、これらターゲットを所定の順序でスパッタする機構をもち、前記イオン源とは別に設けられたイオン源により酸素イオンを基板に供給し、積層状態を原子層単位でモニタする手段をもつことを特徴とする酸化物超格子作製装置。

15. 請求項14において、ターゲットを所定の順序でスパッタする機構とは、各ターゲットが回転可能な支持体に取り付けられ、これが所定の順序で回転することによって、所定の構造を作製することを特徴とする酸化物超格子作製装置。

16. 請求項14において、ターゲットを所定の順序でスパッタする機構とは、一体型の板状に成型されたターゲットが酸化物超格子材料の構成元素、または、その化合物からなる各部分に分離されており、これが回転可能な支持体に取り

付けられ所定の順序で回転することによって、所定の構造を作製することを特徴とする酸化物超格子作製装置。

17. 請求項14において、ターゲットを所定の順序でスパッタする機構とは、独立したターゲットに対して複数個からなるイオン源を用いて所定の順序に従つてこれをスパッタすることによつて所定の構造を得ることを特徴とする酸化物超格子作製装置。

18. 請求項11ないし17における作製法及び作製装置によつて作製した酸化物薄膜であつて、ホールをキヤリアとするp型酸化物超伝導体と電子をキヤリアとするn型酸化物超伝導体が、界面を共有して接していることを特徴とする超伝導体p-n接合。

19. 請求項18において、p型超伝導体は請求項9における酸化物超格子材料であり、n型超伝導体は請求項7における酸化物超格子材料であることを特徴とする超伝導体p-n接合。

3. 発明の詳細な説明

特開平3-75300 (3)

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化物超格子材料、及び、その作製法、作製装置に係り、特に、従来法では得られない物性を持つた材料の作製に関する。

〔従来の技術〕

従来の酸化物超伝導体の薄膜化については、所定の組成比に調整した一体型のターゲットを用いた反応性スパッタリングや、所定の元素の同時蒸着法によるものが一般的であつた。しかし、Bi系超伝導体のCu-O面の数がより多い構造を得るために、薄膜化プロセスを利用した試みが始まつた。このような酸化物超格子を意図した実験は、積層スパッタリング法によつてなされ、これについてにはジャー・ジャー・エー・ピー・レター27(1988)第L1083-L1086頁(J.J.A.P. Lett. Vol. 27 (1988) L1083 - L1086)において論じられている。本発明は、これよりもさらに細かく制御された原子層単位での積層成膜法により、高階層のBi系超伝導体を得るにとどまらず、複数の種類の酸化物が格子単位で制御さ

れた積層構造をもつ酸化物超格子材料を得るに至つたものである。

また、従来は酸化物薄膜の形成には高い基板温度が必要であったが、本発明では低エネルギーのイオンビームの形で酸素を供給することで、基板温度を大幅に下げる事ができた。このため、従来の技術では界面の拡散のため、作製が困難となっていた、酸化物超伝導体のp-n接合が可能となつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術では、酸化物超格子を作製することは熱力学的な観点から困難であり、本発明によるような材料を得ることはできなかつた。本発明の目的は従来法では得られない高T_c超伝導材料を得ることにある。

また、本発明の目的は上記酸化物超格子を作製する方法及び作製装置を提供することにある。

上記従来技術では、界面の問題により超伝導体p-n接合を作ることができなかつた。本発明の目的は完全なp-n接合を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、原子層単位で制御された積層成膜法を用いて酸化物超格子を作製したものである。

また、上記目的を達成するため、酸化物超伝導体と酸化物反強磁性体との酸化物超格子を作製した。

また、基板との格子定数のミス・マッチは10%以下、積層する酸化物材料の間のミス・マッチは10%以下である酸化物超格子を用いたものである。

また、酸化物超伝導体と酸化物反強磁性体とを単位格子ずつ交互に積層された酸化物超格子を作製したものである。

上記目的を達成するため、酸化物超伝導体と酸化物磁性体を格子単位で積層した。

上記目的を達成するため、酸化物反強磁性体と酸化物超伝導体の酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、Ln-Ba-Cu-O系(Ln:希土類、Y), La-(Ba, Sr,

Ca)-Cu-O系, (Bi, Tl)-Sr-Ca-Cu-O系とBi-Mn-O系, La-Ca-Mn-O系の酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、遷移元素Mと酸素Oの二次元的な平面M-Oが層状に積層した結晶構造を持つ酸化物と三価元素の原子層からなる酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、Ln(希土類), Bi, Tl, Pb, In, Sn, Yと酸化物Ca_{1-x}Sr_xCuO₂(x=0.05~0.20)の酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、遷移金属Mと酸素Oの二次元的な平面M-Oが層状に積層した結晶構造をもつ酸化物と一価元素の原子層からなる酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、一価元素K, Naの原子層と酸化物Ca_{1-x}Sr_xCuO₂(x=0.05~0.20)の酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するため、Bi-Sr-Ca

-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系材料のCu-O面の数nがn≥4の酸化物超格子を作製した。

上記目的を達成するために、イオンビームをターゲットに打ち込んで、所定の順序で成膜できる積層成膜法を用いた。

上記目的を達成するために、積層周期を原子層単位でモニタする手段をもち、酸素を低エネルギーイオンの形で基板に供給する積層成膜法を用いた。

上記目的を達成するために、得ようとする酸化物超格子の構成元素を、低エネルギーイオンビームとして所定の順序で基板に供給する成膜法を用いた。

上記目的を達成するために、スパッタ用イオン源と酸素アシスト用イオン源をもち、酸化物超格子の構成元素を所定の順序でスパッタする機構をもち、また、積層状態を原子層単位でモニタする手段をもつイオンビーム・スパッタ装置を用いた。

また、所定の順序で積層する手段として、回転可能な支持体にとりつけられたターゲットを用い

Cu-O面の数nを増やすと、C軸長が短かくなりCu-O面間の距離が短くなる。これによつてCu-O面内での反強磁性的電子相図が強くなり、臨界温度が向上する。

酸素を低エネルギーのイオンビームとして供給することにより、運動エネルギーを持つ酸素原子として結晶成長を促進させる。これにより、成膜時の基板温度を下げることができる。従つて、界面の拡散の影響なく積層構造が作製できる。

〔実施例〕

(酸化物超格子材料)

以下、本発明の実施例を第1図を用いて説明する。第1図は、本発明による酸化物超格子で、図中、1は、導電面たるM-O面であり、Aサイトイオンの原子層である。このような層状ペロブスクタイト構造は、熱力学的平衡相として得られるものもあるが、本発明の方法によるならば熱力学的に不安定な相も作製できる。

第2図は酸化物超伝導体と酸化物反強磁性体を積層して作製した酸化物超格子である。3は酸化

た。

また、所定の順序で積層する手段として、分離一体型のターゲットを回転可能な支持体に取り付けて用いた。

また、所定の順序で積層する手段として、複数個のスパッタ用イオン源を所定の順序に従つて用いた。

上記目的を達成するために、p型超伝導体とn型超伝導体のp-n接合を酸化物超格子を用いて作製した。

また、酸化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_z$ (x=0.05~0.20)と一価の元素からなる酸化物超格子をp型超伝導体として用い、三価の元素との酸化物超格子をn型超伝導体として用いてp-n接合を作製した。

〔作用〕

酸化物超伝導体と反強磁性体を積層することは、酸化物超伝導体の導電面内での反強磁性的な電子相図を強める。これによつて、臨界温度が向上する。

物超伝導体で、4は酸化物反強磁性体である。基板に対して垂直な方向にC軸がエピタキシャルに成長している。積層の周期は、それぞれ、単位格子の数8ずつ、交互に成長させたものである。第3図には、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と LaCaCuO_y を、それぞれ、単位格子8層ずつ成長させて積層した酸化物超格子における δ と臨界温度 T_c の関係を示した。 $\delta=1$ の場合、 T_c はもつとも高く δ が大きくなるにつれて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の T_c に近づいていく。

第4図に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}/\text{BiMnO}_3$ とした場合の結果を示す。この場合も全く同様である。

第5図に $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_z$ なる酸化物の結晶構造である。この物質は公知の物質であるが、本発明者らはこの物質がCu-O2次元面のネットワークをもつてゐることに着目した。前述の酸化物は熱的に不安定で、元素置換によってキャリアを導入して新超伝導体を得ようとする試みは成功していない。第6図のような、周期構造の酸化

特開平3-75300(5)

物超格子を作製することで、発明者らは超伝導体を得ることができた。5は $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_3$ の層であり、第6は一価または三価のイオンの原子層である。第6図中、n層の $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_3$ の層と、第6図-6の酸素欠損層が単位格子をなすと考えれば、一価イオンとの積層はホール導入に作用し三価イオンは電子導入に作用する。第7図に積層数nと T_c の関係を示す。この結果は、

$$\text{組成式から考えたキャリア濃度 } p = 2 \pm \frac{1}{n+1}$$

($n = 1, 2, 3, \dots$) とよく一致している。

第8図(a)にBi-Sr-Ca-Cu-O系の従来公知の結晶構造を示す。この超伝導体では、Bi-Oが二層ある構造になつていて、この二層構造が、格子に歪をもたらし変調構造をもたらす。これに対し、第8図(b)は $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_3 / \text{Sr}-\text{O} / \text{Bi}-\text{O}$ なる酸化物超格子として作製したものである。Bi-Oの層は一層であり、このためCu-Oの面間隔が変わり T_c は向上した。

報告されていたような、Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体は $n=3$ のときの $T_c = 11^\circ\text{K}$ が最高で $n \geq 4$ の構造では、 T_c は低くなるとの結果に反する。これは従来法のRFスパッタ法による積層では、結晶化のためには、600°C以上の高い基板温度が必要であるため、原子の拡散が起り格子のオーダリングが乱れていることが原因であると考えられる。本発明では、酸素をイオンビームの形で供給することによって、結晶化温度を下げる事ができた。これにより、拡散が起りにくい条件のもとで、結晶成長させることができたために従来より高い T_c の材料が得られたと考えられる。第9図にnと T_c の関係を示した。

第10図(a)に示すようなターゲットや(b)の分離一体型ターゲットを用いて成膜しても同様の結果が得られた。

(酸化物超伝導体p-n接合)

従来法では界面の制御が困難で作製できなかつたp-n接合を、本発明によれば、完全に作ることができた。この時、界面には電気的な障壁が形

(作製方法と作製装置)

本発明による作製方法を、第9図に示すイオンビーム・スパッタ装置で実施した例を以下に説明する。作成条件は表1に示すとおりである。

表 1

ターゲット	Bi-O, Sr-O, Ca-O, Cu	アシスト用イオン ビーム	20V, 2mA
基板温度	300~400°C	真空度	2×10^{-4} Torr
成長速度	0.05~0.1 A/sec		
スパッタ用イ オンビーム	1 kV, 40mA		

上記の条件で、膜厚計で膜厚をモニタし、かつ、RHEEDで結晶成長の状態を観察しながら、Bi/Sr/Cu/Ca/Cu/…/Biの順に各原子層を積層して結晶成長させた。このようにして成長させたCu-Oの面の数nが $n \geq 4$ であるBi-Sr-Ca-Cu-O系超格子材料は100Kを越える T_c を示した。この結果は従来

成され、ジャセフソン接合と同様の特性を示した。これを第11図に示す。

(発明の効果)

本発明によれば、より高い臨界温度の超伝導体が得られるので、液体质素温度で使用する際の安定性が増し効果がある。

また、本発明によれば拡散のない低温で成膜できるので界面反応を抑え、完全な積層構造を得るのに効果がある。

また、超伝導体p-n接合はジョセフソン特性を示す新しい接合を与えるので効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の酸化物超格子の説明図、第2図は本発明の第二の実施例の説明図、第3図、第4図は λ と T_c の特性図、第5図は本発明の酸化物の結晶構造図、第6図は本発明の第三の酸化物超格子の説明図、第7図はnと T_c の特性図、第8図は従来と本発明の結晶構造図、第9図は本発明の作製方法の説明図、第10図はターゲットの説明図、第11図は本発明のp-n接

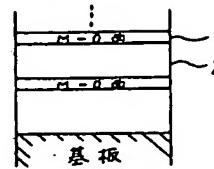
合の特性図である。

1…M-O面、2…Aサイトイオンの原子層。

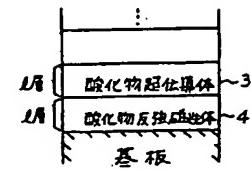
代理人弁理士 小川勝男



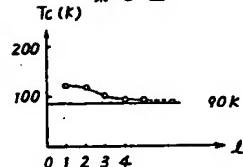
第1図



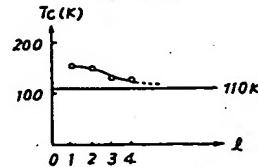
第2図



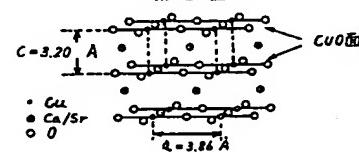
第3図



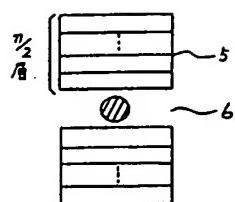
第4図



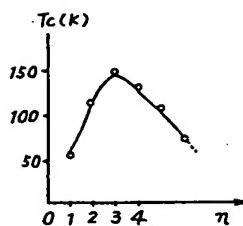
第5図



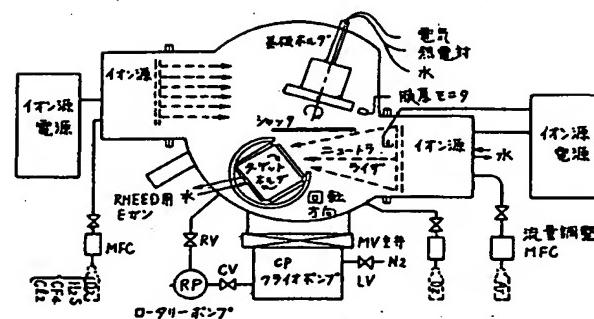
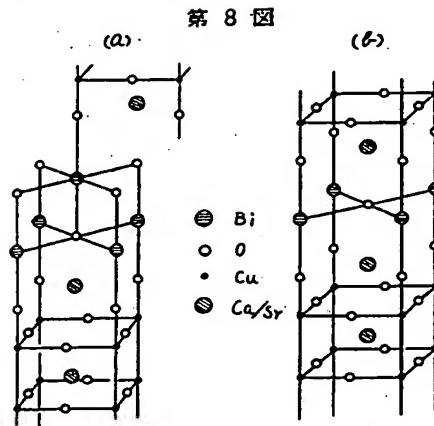
第6図



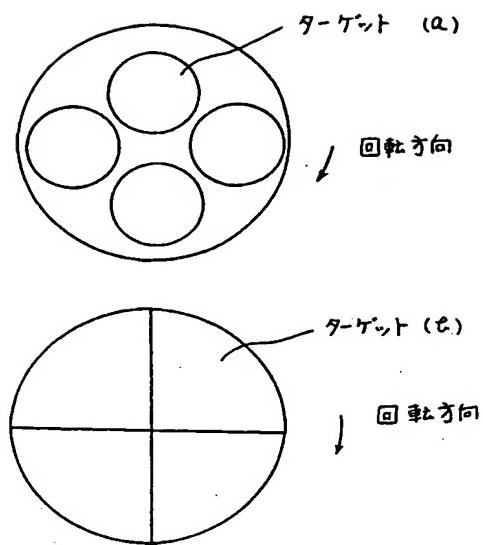
第7図



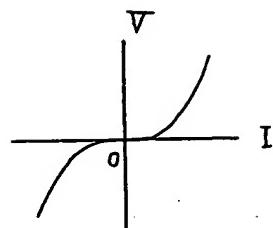
第8図



第 10 図



第 11 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	府内整理番号
C 23 C	14/48	ZAA Z	9046-4K
C 30 B	23/08	ZAA Z	7158-4G
	29/22		7158-4G
H 01 B	13/00	HCU Z	7244-5G
H 01 L	39/24	ZAA C	8728-5F
// H 01 B	12/06	ZAA	8936-5G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.